(19)日本国特許庁 (JP)

# (12) 公開特許公報(A)

(11)特許出顧公開番号

特開平11-335254

(43)公開日 平成11年(1999)12月7日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

FΙ

A 6 1 K 7/32

A 6 1 K 7/32

7/00

7/00

S

## 審査請求 未請求 請求項の数5 FD (全 6 頁)

(21)出願番号

特願平10-155369

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

(22)出願日

平成10年(1998) 5月20日

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 桑田 敏

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

(72)発明者 井口 良範

群馬県碓氷郡松井田町大字人見1番地10 信越化学工業株式会社シリコーン電子材料

技術研究所内

## (54)【発明の名称】 エアゾール組成物

#### (57)【要約】

【課題】 異種のオルガノボリシロキサンからなる複合 粉体が配合され、防臭効果、塗布性、使用感に優れたエ アゾール組成物を提供すること。

【解決手段】 (A) 異種のオルガノポリシロキサンからなる複合粉体(B) エアゾール噴射剤を含有することを特徴とするエアゾール組成物である。

#### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 次の成分(A)及び(B)

(A) 異種のオルガノポリシロキサンからなる複合粉体 (B) エアゾール噴射剤を含有することを特徴とするエアゾール組成物。

【請求項2】 更に、次の成分(C)

(C)無機粉体を含有することを特徴とする、請求項1 記載のエアゾール組成物。

【請求項3】 成分(A)の複合粉体が、a)ビニル基含有オルガノポリシロキサンとも)オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを含む油系の水中油型乳化物に触媒を加えて硬化反応させ、球状シリコーンゴム硬化物微粒子の水分散液とした後、その水分散液にアルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを添加し、オルガノトリアルコキシシランを添加し、オルガノトリアルコキシランを加水分解、縮合硬化反応させた後、乾燥させて得られる球状シリコーンゴム硬化物微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン硬化物を被覆した複合粉体であることを特徴とする請求項1又は2記載のエアゾール組成物。

【請求項4】 前記球状シリコーンゴム硬化物微粒子分散液の球状シリコーンゴム硬化物微粒子の平均粒径が、 $0.1\sim100\mu$ mであることを特徴とする請求項 $1\sim3$ のいずれかに記載のエアゾール組成物。

【請求項5】 成分(A)の複合粉体の配合量が0.0 1~30重量%であることを特徴とする、請求項1~4 のいずれかに記載のエアゾール組成物。

#### 【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は、エアゾール組成物 において、異種のオルガノボリシロキサンからなる複合 粉体を含有することにより、防臭効果、使用感、使用性、安定性を向上させたエアゾール組成物に関するもの である。

## [0002]

【従来の技術】従来、制汗剤には、汗によるべたつきや 臭いの防止、又は抑制する目的で、タルク、カオリン等 の粉体が配合されている。中でも、使用上の簡便性、使 用時のエアゾール噴射剤による清涼感より、エアゾール とした組成物が多数販売されている。

#### [0003]

【発明が解決しようとする課題】ところが、従来のこれらのエアゾール組成物は、防臭効果、及び使用時のさらさら感等の感触が満足いくものでなかったり、あるいはエアゾール組成物中、粉体が沈降して振っても再分散されない等、安定性の面からも粉体を組成物中に配合するにはかなりの制限があった。

## [0004]

【課題を解決するための手段】本発明者は、上記課題を解決するために鋭意研究を行なった結果、異種のオルガノボリシロキサンからなる複合粉体をエアゾール組成物

に配合することにより、サラサラ感、のび広がり等の使用感、防臭効果、使用性、安定性の良好なエアゾール組成物が得られることを見出だし、本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、異種のオルガノポリシロキサンからなる複合粉体を配合することを特徴とするエアゾール組成物に関するものである。

【0005】以下、本発明について詳細に説明する。

【0006】本発明に使用される成分(A)の複合粉体は、a)ビニル基含有オルガノボリシロキサンとb)オルガノハイドロジェンポリシロキサンとを含む油系の水中油型乳化物に触媒を加えて硬化反応させ、球状シリコーンゴム硬化物微粒子分散液とした後、その水分散液にアルカリ性物質またはアルカリ性水溶液とオルガノトリアルコキシシランを加水分解、縮合硬化反応させた後、乾燥させて得られる球状シリコーンゴム硬化物微粒子にポリオルガノシルセスキオキサン硬化物を被覆した複合粉体である。この複合粉体の製造法については特開平7-196815号公報に従えばよい。前記球状シリコーンゴム硬化物微粒子分散液の球状シリコーンゴム硬化物微粒子の平均粒径は、使用感、使用性において0.1~100μmが好ましい。

【0007】本発明のエアゾール組成物中、この複合粉体の配合量は、効果の発現及び使用性において、0.01~30重量%(以下、単に「%」で示す。)が好ましく、更に好ましくは、0.05~10%である。配合量が0.01%より少ないと、さらさら感等の効果が充分に得られず、30%を超えると使用性において好ましくない。又、この複合粉体は必要に応じて一種、又は二種以上用いることができる。

【0008】本発明に使用される成分(B)のエアゾール噴射剤としては、フロン11、フロン12、フロン21、フロン113、フロン114、フロン134a等のフロンガス、プロパン、イソブタン、ノルマルブタン、イソペンタン、ネオペンタン等の炭化水素系ガス、及びジメチルエーテル等の液化ガス、更に炭酸ガス、窒素ガス等が挙げられる。

【0009】本発明のエアゾール組成物中、これらのエアゾール噴射剤の配合量は、5~99重量%が好ましい。これらの噴射剤は必要に応じて一種、又は二種以上混合して使用することができる。

【0010】本発明に使用される成分(C)の無機粉体としては、通常の化粧料に使用されるものであれば、その形状(球状、針状、板状、等)や粒子径(煙霧状、微粒子、顔料級等)、粒子構造(多孔質、無孔質等)を問わず、いずれのものも使用することができ、例えば、ケイ酸、無水ケイ酸、ケイ酸マグネシウム、ケイ酸カルシウム、ケイ酸アルミニウム、ケイ酸バリウム、ケイ酸ストロンチウム、珪ソウ土、タルク、セリサイト、マイカ、カオリン、モンモリロナイト、クレーベントナイ

ト、バーミキュライト、酸化チタン被覆雲母、雲母チタ ン、オキシ塩化ビスマス、窒化ホウ素、酸化ジルコニウ ム、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化チタン、低次酸 化チタン、タングステン酸金属塩、ヒドロキシアパタイ ト、ゼオライト、セラミックスパウダー、クロルヒドロ キシアルミニウム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウ ム、塩基性臭化アルミニウム、塩基性ヨウ化アルミニウ ム、クロルヒドロキシアルミニウムジルコニウム、硫酸 亜鉛、塩基性乳酸アルミニウム亜鉛、酸化アルミニウ ム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸マグネシウ ム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ベンガラ、黒 酸化鉄、黄酸化鉄、群青、紺青、酸化クロム、水酸化ク ロム、カラミン酸、カーボンブラック、これらの複合体 が挙げられる。中でも、クロルヒドロキシアルミニウ ム、塩化アルミニウム、硫酸アルミニウム、塩基性臭化 アルミニウム、塩基性ヨウ化アルミニウム、クロルヒド ロキシアルミニウムジルコニウム、硫酸亜鉛、塩基性乳 酸アルミニウム亜鉛等の水溶性の金属塩が防臭効果の面 において特に好ましい。

【0011】本発明のエアゾール組成物中、これらの無機粉体の配合量は、0.01~20重量%が好ましい。これらの無機粉体は必要に応じて、一種、又は二種以上混合して使用することができる。

【0012】本発明のエアゾール組成物には、本発明の効果を妨げない範囲で、通常の化粧料に使用されるいずれのものも添加することができ、例えば、油剤、水、アルコール類、水溶性高分子、皮膜形成剤、界面活性剤、油溶性ゲル化剤、有機変性粘土鉱物、樹脂、粉末、紫外線吸収剤、保湿剤、殺菌剤、防腐剤、香料、塩類、酸化防止剤、pH調整剤、キレート剤、清涼剤、抗炎症剤、美肌用成分、ビタミン類、アミノ酸類、核酸、ホルモン等が挙げられる。

【0013】本発明に使用される油剤としては、固体、 半固体、液状の油剤のいずれのものも使用することがで き、天然動植物油脂類、及び半合成油脂、炭化水素油、 高級脂肪酸、高級アルコール、エステル油、グリセライ ド油、シリコーン油、フッ素系油剤等が挙げられ、これ らの油剤は必要に応じて一種、又は二種以上用いること ができる。

【0014】アルコール類としては、低級アルコール、糖アルコール等、ステロール等があり、水溶性高分子としては、植物系高分子、微生物系高分子、動物系高分子、デンプン系高分子、セルロース系高分子、アルギン酸系高分子、ビニル系高分子、ポリオキシエチレン系高分子、ポリオキシエチレンボリオキシアロピレン共重合体系高分子、アクリル系高分子、ポリエチレンイミン、カチオンポリマー、無機系水溶性高分子等、皮膜形成剤としては、ポリビニルアルコールやポリビニルピロリドン等がある。

【0015】界面活性剤としては、アニオン性、カチオ

ン性、非イオン性及び両性の活性剤があるが、アニオン 性界面活性剤としては、脂肪酸セッケン、アルキルエー テルカルボン酸及びその塩、アミノ酸と脂肪酸の縮合等 のカルボン酸塩、アルキルスルホン酸、アルケンスルホ ン酸塩、脂肪酸エステルのスルホン酸塩、脂肪酸アミド のスルホン酸塩、アルキルスルホン酸塩とそのホルマリ ン縮合物のスルホン酸塩、アルキル硫酸エステル塩、第 二級高級アルコール硫酸エステル塩、アルキル及びアリ ルエーテル硫酸エステル塩、脂肪酸エステルの硫酸エス テル塩、脂肪酸アルキロールアミドの硫酸エステル塩、 ロート油等の硫酸エステル塩類、アルキルリン酸塩、エ ーテルリン酸塩、アルキルアリルエーテルリン酸塩、ア ミドリン酸塩、N-アシルアミノ酸系活性剤等;カチオ ン性界面活性剤としては、アミン塩、アルキル四級アン モニウム塩、芳香族四級アンモニウム塩、ピリジウム 塩、イミダゾリウム塩等; 非イオン性界面活性剤として は、ソルビタン脂肪酸エステル、グリセリン脂肪酸エス テル、ポリグリセリン脂肪酸エステル、プロピレングリ コール脂肪酸エステル、ポリエチレングリコール脂肪酸 エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ポリオキシエチレン アルキルエーテル、ポリオキシプロピレンアルキルエー テル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、 ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレ ンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンソル ビトール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレングリセリ ン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンプロピレングリ コール脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンヒマシ油、 ポリオキシエチレン硬化ヒマシ油、ポリオキシエチレン フィトスタノールエーテル、ポリオキシエチレンフィト ステロールエーテル、ポリオキシエチレンコレスタノー ルエーテル、ポリオキシエチレンコレステリルエーテ ル、ポリオキシアルキレン変性オルガノポリシロキサ ン、ポリオキシアルキレン・アルキル共変性オルガノポ リシロキサン、アルカノールアミド、糖エーテル、糖ア ミド等;両性界面活性剤としては、ベタイン、アミノカ ルボン酸塩、イミダゾリン誘導体等が挙げられる。 【0016】油溶性のゲル化剤としては、金属セッケ ン、アミノ酸誘導体、デキストリン脂肪酸エステル、シ

【0016】油溶性のゲル化剤としては、金属セッケン、アミノ酸誘導体、デキストリン脂肪酸エステル、ショ糖脂肪酸エステル、ソルビトールのベンジリデン誘導体等が挙げられ、また、有機変性粘土鉱物も含まれる。【0017】粉末としては、上記無機粉体の他に有機粉体、界面活性剤金属塩粉体(金属石鹸)、有色顔料、パール顔料、金属粉末顔料、天然色素等が挙げられ、これらの粉体を複合化したり、油剤やシリコーン、又はフッ素化合物で表面処理を行なった粉体でも良く、必要に応じて一種、又は二種以上用いることができる。

【0018】紫外線吸収剤としては、安息香酸系紫外線 吸収剤、アントラニル酸系紫外線吸収剤、サリチル酸系 紫外線吸収剤、ケイ皮酸系紫外線吸収剤、ベンゾフェノ ン系紫外線吸収剤、ウロカニン酸系紫外線吸収剤等が挙 げられる。

【0019】保湿剤としては、ソルビトール、キシリトール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1、3ーブチレングリコール、グリセリン、ジグリセリン、ポリエチレングリコール、ヒアルロン酸、コンドロイチン硫酸、ピロリドンカルボン酸塩等がある。

【0020】防腐剤としては、パラオキシ安息香酸アルキルエステル、安息香酸、安息香酸ナトリウム、ソルビン酸、ソルビン酸カリウム、フェノキシエタノール等、抗菌剤としては、安息香酸、サリチル酸、石炭酸、ソルビン酸、パラオキシ安息香酸エステル、パラクロルメタクレゾール、ヘキサクロロフェン、塩化ベンザルコニウム、塩化クロルヘキシジン、トリクロロカルバニリド、感光素、フェノキシエタノール等がある。

【0021】酸化防止剤としては、トコフェロール、ブチルヒドロキシアニソール、ジブチルヒドロキシトルエン等、pH調整剤としては、乳酸、クエン酸、グリコール酸、コハク酸、酒石酸、d1-リンゴ酸、炭酸カリウム、炭酸水素ナトリウム、炭酸水素アンモニウム等、キレート剤としては、アラニン、エデト酸ナトリウム塩、ポリリン酸ナトリウム、メタリン酸ナトリウム、リン酸

等、清涼剤としては、L-メントール、カンフル等、抗 炎症剤としては、アラントイン、グリチルレチン酸、ト ラニキサム酸、アズレン等が挙げられる。

【0022】美肌用成分としては、美白剤、細胞賦活剤、肌荒れ改善剤、血行促進剤、皮膚収斂剤、抗脂漏剤等が挙げられ、ビタミン類としては、ビタミンA類、ビタミンB2類、ビタミンB6類、ビタミンC類、ビタミンD類、ニコチン酸類、ビタミンE類、ビタミンP、ビオチン等がある。

【0023】本発明において、エアゾール組成物とは、メークアップ化粧料、皮膚化粧料、頭髪化粧料など、皮膚に外用されるすべてのエアゾール組成物の製品を包含する。

[0024]

【実施例】以下に、本発明を実施例を挙げて説明するが、本発明は、これらによって何ら限定されるものでは たい

【0025】(製造例1) 次の化学式(1) 【0026】 【化1】

【0027】で示される25℃における粘度が600c Stのメチルビニルシロキサン500gと、次の化学式 (2) 【0028】 【化2】

【0029】で示される25℃における粘度が30cS セのメチルハイドロジェンポリシロキサン20gを、1 リットルのガラスピーカーに仕込み、ホモミキサーを用いて2,000rpmで撹拌混合した後、ポリオキシエ チレン (付加モル数;9モル)オクチルフェニルエーテル1g、水150gを加えて6,000rpmで撹拌、 転相してから更に2,000rpm撹拌下、水329g を加え、0/W型エマルションを得た。

【0030】この〇/W型エマルションを錨型撹拌翼による撹拌装置の付いたガラスフラスコに移し、室温で撹拌下、塩化白金酸ーオレフィン錯体のトルエン溶液(白金含有量0.05%)1gと、ポリオキシエチレン(付加モル数:9モル)オクチルフェニルエーテル1gの混合物を添加、12時間硬化反応を行ない、球状シリコーンゴム硬化物微粒子分散液を得た。この分散液中の球状シリコーンゴム硬化物微粒子の平均粒径をコールターカウンター(コールターエレクトロニクス社製)を用いて測定したところ、15μmであった。

【0031】次に、この球状シリコーンゴム硬化物微粒子分散液580g、水2,290g,及びアンモニア水(濃度28重量%)60gを3リットルのガラスフラスコに仕込み、10℃、200rpmの条件で錨型撹拌翼により撹拌を行ない、メチルトリメトキシシラン65gを20分かけて滴下した。液温5~15℃で4時間撹拌、更に55~60℃で1時間撹拌して得られた液を加圧沪過器を用いて水約30%のケーキ状物とし、更に熱風循環乾燥機中で105℃で乾燥した後、ジェットミルで解砕して複合粉体が得られた。

【0032】この複合粉体を界面活性剤を用いて水に分散させ、その平均粒径をコールターカウンターで測定したところ、15μmであった。又、この複合粉体は、重量分析により、球状シリコーンゴム硬化物微粒子100重量部に対してポリオルガノシルセスキオキサン硬化物が10重量部被覆されたものであった。

【0033】 (製造例2) 前記した製造例1 における〇 /W型エマルション作成時に使用したポリオキシエチレ ン(付加モル数:9モル)オクチルフェニルエーテルを5gとし、製造例1と同様にして球状シリコーンゴム硬化物微粒子分散液を得たが、この分散液中の球状シリコーンゴム硬化物粒子の平均粒径はコールターカウンターを用いて測定したところ、3μmであった。この球状シリコーンゴム硬化物微粒子分散液を用いて、製造例1と同様にして複合粉体を作成した。この複合粉体を界面活性剤を用いて水に分散させ、その平均粒径をコールターカウンターで測定したところ、3μmであった。又、この複合粉体は、重量分析により、球状シリコーンゴム硬

化物微粒子100重量部に対してポリオルガノシルセスキオキサン硬化物が10重量部被覆されたものであった。

【0034】実施例1及び比較例1~2:制汗剤 表1に示す各組成の制汗剤を製造し、その使用感及び使 用性について下記の方法より評価を行った。その結果も 併せて表1に示す。

[0035]

【表1】

		実施例 1	比較例1	比較例 2
	成分	%	%	96
ı	トリクロサン	0.01	0.01	0.01
2	クロルヒドロキシアルミニウム	1.5	1.5	1.5
3	ダルク	1.0	1.0	1.0
4	複合粉体(製造例1)	0.5	_	-
5	ポリメチルシルセスキオキサン粉末(* 1)	-	0.5	_
6	シリコーンゴム硬化物粉体(* 2)	_	-	0.5
7	ミリスチン酸イソプロビル	2. 0	2. 0	2. 0
8	香料	適量	適量	道 量
9	噴射剤	残 量	残 量	茂 量
	評価項目			
	使用時の粉の分散性	0	0	×
	<b>塗布時のさらさら感</b>	0	0	0
	後肌のべたつきのなさ	0	0	0
	なめらかさ	0	×	0
	防臭効果	0	0	×
	総合評価	0	×	×

【0036】\*1:ポリメチルシルセスキオキサン粉末;トスパール3120(球状、平均粒径12μm、東芝シリコーン社製)

\*2:シリコーンゴム硬化物粉体;トレフィル E50 1 (球状、平均粒径10μm、東レ・ダウコーニング社 製)

【0037】(製造方法)

A:成分1~8を均一混合する。

B: Aをエアゾール用缶に詰めた後、成分9を充填する

【0038】(評価方法)女性50名の専門パネルにより使用テストを行ない、使用時の粉の再分散性、塗布時のさらさら感、後肌のべたつきのなさ、なめらかさ、防臭効果について以下の基準で評価を行ない、その平均点で判定した。

#### [評価基準]

5点:非常に良好

4点:良好 3点:普通

2点: やや不良

1点:不良 [判定] ◎: 平均点4.5以上

○: 平均点3.5以上4.5未満

△: 平均点2. 5以上3. 5未満

×: 平均点2.5未満

【0039】表1の結果より明らかなように、本発明の複合粉体を配合した実施例1の制汗剤は、比較例1に比べ非常になめらかで、使用感が良く、又、比較例2に比べては、使用時の粉の再分散性が非常に良く、防臭効果も高く、非常に使い易いものであることがわかった。

## 【0040】実施例2:エアゾール組成物

(成分)	(%)
1.複合シリコーン粉体(製造例2)	3.0
2. クロルヒドロキシアルミニウム	2.0
3. イソプロピルメチルフェノール	0.3
4. セスキオレイン酸ソルビタン	0.2
5. ミリスチン酸イソプロピル	5.0
6. 香料	適量
7. 噴射剤	残 量

【0041】(製造方法)

A:成分1~6を混合する。

B: Aをエアゾール用缶に詰めた後、成分7を充填す

る.

【0042】以上のようにして得られた本発明品のエア ゾール組成物は、防臭効果が高く、塗布時のべたつきや 重さがなく、のび広がりが軽く、さらっとしたなめらか な感触を有し、又、再分散性が良好なため、非常に使用 性に優れたものであることがわかった。

## 【0043】実施例3:エアゾール組成物

(成分)	(%)		
1. 複合シリコーン粉体(製造例2)	3.0		
2. クロルヒドロキシアルミニウム	10.0		
3. イソプロピルメチルフェノール	0.1		
4. セスキオレイン酸ソルビタン	0.5		
5. ミリスチン酸イソプロピル	5.0		
6. 香料	適量		
7. 噴射剤	残量		
【0044】(制造古法)			

【0044】(製造方法) A:成分1~6を混合する。 B: Aをエアゾール用缶に詰めた後、成分7を充填する

【0045】以上のようにして得られた本発明品のエア ゾール組成物は、防臭効果が高く、塗布時のべたつきや 重さがなく、のび広がりが軽く、さらっとしたなめらか な感触を有し、又、再分散性が良好なため、非常に使用 性に優れたものであることがわかった。

## [0046]

【発明の効果】本発明に用いられる異種のオルガノポリシロキサンからなる複合粉体は、流動性、基材との相溶性に優れ、かつ、凝集性が少なくて分散性に優れているため、これを配合する本発明のエアゾール組成物は、防臭効果が高く、塗布時のべたつきや重さがなくさらさらして、のび広がりも軽く、後肌も、さらっとしたなめらかな感触を有し、又、再分散性が良好なため、非常に使用性、安定性に優れたものである。